

PCT/NL

00/00242

Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004

10/511344

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 25 APR 2003

WIPO PCT



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 27 juni 2002 onder nummer 1020952,

ten name van:

**DSM N.V.**

te Heerlen, Nederland

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Meerlaags blaasfolie en werkwijze voor de vervaardiging daarvan",

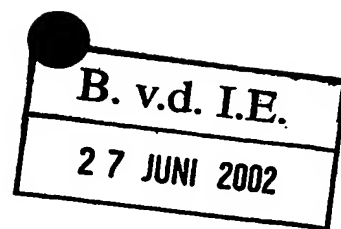
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 11 april 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. M.M. Enhus

1020052



SAMENVATTING

- 5      Werkwijze voor het door folieblazen vervaardigen van een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een polyolefinelaag bevat, waarbij als polyamide een vertakt polyamide wordt toegepast en een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een daarmee onmiddellijk of door middel van een hechtlaag verbonden polyolefinelaag bevat, waarin het polyamide een vertakt polyamide is.

1020952

PN1 20389

- 1 -

B. v.d. I.E.

27 JUNI 2002

5      MEERLAAGS BLAASFOLIE EN WERKWIJZE VOOR DE VERVAARDIGING  
         DAARVAN

10      De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het door  
folieblazen vervaardigen van een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en  
een polyolefinelaag bevat. Een dergelijke werkwijze wordt veelvuldig toegepast voor  
het vervaardigen van bijvoorbeeld landbouwfolie en verpakkingsfolie, bijvoorbeeld voor  
levensmiddelen. De polyolefine laag geeft aan de folie bepaalde eigenschappen, zoals  
15      een hoge scheursterkte indien als polyolefine lineair lage-dichtheidpolyetheen (LLDPE)  
wordt gebruikt of een goede glans aan het oppervlak indien als polyolefine polypropreen  
wordt toegepast, terwijl de polyamidelaag als regel bedoeld is om barrière-  
eigenschappen aan de folie te geven.

20      Een probleem van de bekende werkwijze is dat combinaties van  
polyamidelagen en polyolefinelagen die op zich voldoende zijn om een gewenste  
combinatie van eigenschappen aan de folie te geven vaak moeilijk door folieblazen te  
verwerken zijn. Het blijkt moeilijk een geschikte instelling van de folieblaas-inrichting te  
vinden en deze moet dan ook nog binnen nauwe grenzen in stand worden gehouden.  
Dit maakt de werkwijze moeilijk en weinig flexibel, in het bijzonder in productiesnelheid  
en opblaasverhouding.

25      Een bekende oplossing voor dit probleem is het inmengen, in het  
bijzonder in het polyolefine van een materiaal dat de verwerkbaarheid in een  
folieblaasproces verbetert. Een andere bekende oplossing is het toevoegen van een  
laag van bijvoorbeeld LDPE om de benodigde ballonstabiliteit te verschaffen. Het  
toevoegen van een extra laag is zowel technisch complex als duurder.

30      De uitvinding stelt zich nu ten doel een werkwijze te verschaffen voor  
het blazen van een folie als in de aanhef genoemd waarbij de genoemde problemen en  
nadelen geheel of gedeeltelijk worden vermeden.

Dit doel wordt met de werkwijze volgens de uitvinding bereikt doordat  
als polyamide een vertakt polyamide wordt toegepast.

35      Gebleken is dat een folieballon, waarin genoemde lagen aanwezig  
zijn een betere stabiliteit bezit en met een hogere doorzet geblazen kan worden dan  
wanneer niet-vertakt polyamide wordt toegepast. Aldus kunnen folies met de gewenste

combinaties van laagdikten en eigenschappen, die anders alleen door toevoeging van ander materiaal aan de polyolefinelaag of door het toevoegen van een extra laag aan de folie kunnen worden gerealiseerd, met een hoge productiesnelheid worden vervaardigd. De stabiliteit van de ballon is door de aanwezigheid van de vertakte nylon, zelfs in combinatie met bijvoorbeeld het om hun slechte ballonstabiliteit bekende LLDPE en PP, vergelijkbaar met die van de combinatie van niet-vertakt polyamide met het om zijn uitstekende verwerkbaarheid via folieblazen bekend staande laag-dichtheidpolyetheen (LDPE).

Folieblazen, ook van meerlaags folies, is een op zich bekende techniek, die in de bekende uitvoeringsvormen kan worden toegepast in de werkwijze volgens de uitvinding, die daaraan geen speciale eisen stelt.

Als vertakt polyamide kunnen de bekende vertakte polyamiden worden toegepast, gekenmerkt doordat ten minste 50% van de polymeerketens meer dan één ketenvertakking bezit of doordat het polyamidemolecuul ten minste een stervormig gedeelte bevat. Vertakte polyamiden zijn bijvoorbeeld bekend uit EP-A-345 648, WO- 00/35992 en WO-97/24388. Bij voorkeur worden gelvrije vertakte polyamiden toegepast zoals die bijvoorbeeld uit WO-00/35992 bekend zijn. Deze geven folies met een zeer gelijkmatig uiterlijk zonder de door gels veroorzaakte onregelmatigheden. Deze zijn te karakteriseren als intrinsiek gelvrije random vertakte polyamiden die ten minste zijn opgebouwd uit eenheden afgeleid van:

1. AB-monomeren, waarin wordt verstaan een monomeer dat zowel een carbonzure groep (A) als een aminegroep (B) bezit.
2. tenminste één verbinding I, zijnde een carbonzuur ( $A_v$ ) met functionaliteit  $v \geq 2$  of een amine ( $B_w$ ) met functionaliteit  $w \geq 2$ ,
3. tenminste één verbinding II, zijnde een carbonzuur ( $A_v$ ) met functionaliteit  $v \geq 3$  of een amine ( $B_w$ ) met functionaliteit  $w \geq 3$ , waarbij verbinding II een carbonzuur is indien verbinding I een amine is of waarbij verbinding II een amine is indien verbinding I een carbonzuur is, met het kenmerk, dat de hoeveelheden eenheden, afgeleid van alle carbonzuren en aminen in het polyamide voldoen aan formule 1

$$P < 1 / [(F_A - 1) \cdot (F_B - 1)] \quad (1)$$

waarin:

$$P = [\Sigma(n_i \cdot f_i)]_X / [\Sigma(n_i \cdot f_i)]_Y \quad (2)$$

waarin  $P \leq 1$  en hetzij  $X = A$  en  $Y = B$ , hetzij  $X = B$  en  $Y = A$  en

5 
$$F = \Sigma (n_i \cdot f_i^2) / \Sigma (n_i \cdot f_i) \quad (3)$$

voor respectievelijk alle carbonzuren ( $F_A$ ) en aminen ( $F_B$ ), waarin  $f_i$  de functionaliteit is van een carbonzuur (v) of amine (w) i,  $n_i$  het aantal mol van een carbonzuur of amine en de sommatie wordt uitgevoerd over alle eenheden, afgeleid van carbonzuren en aminen in het polyamide. Deze geven folies met een zeer  
10 gelijkmatig uiterlijk zonder de door gels veroorzaakte onregelmatigheden. Zeer geschikt voor toepassing in de werkwijze volgens de uitvinding is vertakt polyamide waarin caprolactam de meest voorkomende monomere eenheid is.

Als materiaal in de polyolefinelaag worden de bekende polyolefinen  
15 toegepast, in het bijzonder homopolymeren van etheen en co-polymeren daarvan met een of meer  $\alpha$ -olefinen en homopolymeren van propeen en co-polymeren daarvan met een of meer  $\alpha$ -olefinen, in het bijzonder etheen. De winst in ballonstabiliteit en productiesnelheid manifesteert zich in het bijzonder wanneer de polyolefinelaag in hoofdzaak bestaat uit een polyolefine dat in een folieblaasproces op zich onvoldoende  
20 ballonstabiliteit bezit om daarmee op technische en economisch aanvaardbare wijze tot een folie te kunnen worden verwerkt. Voorbeelden hiervan zijn LLDPE en polypropreen.

LLDPE wordt in meerlaagsfolies toegepast voor het geven van een hoge scheursterkte aan de folie maar is op zich in combinatie met de in de stand der techniek toegepaste onvertakte polyamide nauwelijks tot een blaasfolie te verwerken.  
25 Een in de praktijk veelal toegepaste oplossing voor dit probleem is het vervangen van een deel van het LLDPE door een ander polyetheen, bijvoorbeeld LDPE of HDPE. Hierdoor verbetert weliswaar de ballonstabiliteit maar de aanwezigheid van het andere polyetheen brengt een aanzienlijke achteruitgang van de scheursterkte met zich mee.

De voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding komen daarom  
30 bijzonder tot hun recht wanneer als materiaal voor een tweede laag in de folie LLDPE wordt toegepast en dit zelfs wanneer de LLDPE-laag hoogstens 5 gew.% tot in het geheel geen ander polyetheen bevat. LLDPE is een op zich bij de vakman als zodanig bekende vorm van polyetheen. Het is een co-polymeer van etheen en een of meer  $\alpha$ -olefinen, die in het eindproduct als korte zijketens zijn terug te vinden, vervaardigd in

een lage-drukproces en met een dichtheid van  $870 - 940 \text{ kg/m}^3$ , meer in het bijzonder van  $900-930 \text{ kg/m}^3$ . Het materiaal onderscheidt zich van lage-dichtheidpolyetheen (LDPE) door de korte zijketens, in tegenstelling tot de in LDPE aanwezige lange zijketens en van hoge-dichtheidpolyetheen (HDPE) door de lage kristalliniteit.

5 De LLDPE-laag bestaat dan in hoofdzaak uit LLDPE, waaronder wordt verstaan dat daarin ten hoogste 10% en bij voorkeur ten hoogste 8% van een ander, niet LLDPE zijnde, polyetheen aanwezig en daarnaast alleen de gebruikelijke toeslagstoffen, waarvan thermische en UV-stabilisatoren en losmiddelen voorbeelden zijn. Wel kan in de laag LLDPE 10-50% aanwezig zijn van een gemodificeerd LLDPE  
10 als hechtverbeteraar. Geschikte gemodificeerde LLDPE's zijn die welke hierna zijn omschreven als geschikt om als hechtlaag te worden toegepast tussen de polyamidelaag en de laag LLDPE. Dergelijke lagen LLDPE kunnen in combinatie met een laag niet-vertakte nylon in het algemeen niet met voldoende ballonstabiliteit tot een folieballon worden geblazen.

15 De voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding komen in het bijzonder tot hun recht omdat het mogelijk is ook LLDPE met ten hoogste 5% tot zelfs 0% van een ander polyetheen toe te passen met een goede ballonstabiliteit. In dat geval wordt de hoge scheursterkte van het LLDPE maximaal benut bij optimale laagdikten.

20 Alle polyethenen, die geen LLDPE zijn, zijn in principe geschikt als ander polyetheen dat in de LLDPE-laag ingemengd aanwezig kan zijn. Voorbeelden hier van zijn (LDPE) en hoge-dichtheidpolyetheen (HDPE), vervaardigd met de daarvoor op zich bekende Ziegler-Natta en metallocleenkatalysatoren.

Indien polypropreen als polyolefine wordt toegepast komen de  
25 voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding het meest tot hun recht wanneer lineair polypropreen wordt gebruikt, wat op zich niet of slechts met grote moeite en lage productiesnelheid in een folieblaasproces kan worden toegepast. De Melt Flow Index van het polypropreen ligt bij voorkeur tussen 0,5 en 5 g/10 min.

In de werkwijze volgens de uitvinding grenst de polyamidelaag als  
30 regel en bij voorkeur aan het polyolefine. Toepassing van de polyamidelaag en de polyolefinelaag als aan elkaar grenzende functionele lagen, onmiddellijk met elkaar verbonden of door middel van een hechtlaag, is gebleken de hoogste ballonstabiliteit op te leveren. De lagen kunnen dus onmiddellijk aan elkaar grenzen maar ook kan tussen de lagen een hechtlaag aanwezig zijn. Voorbeelden van geschikte materialen  
35 voor deze hechtlagen zijn gemodificeerde polyolefinen zoals LDPE, LLDPE,

metalloceen PE, polyethyleen-vinylalcohol, polyethyleen-acrylzuur, polyethyleen-methacrylzuur en polypropeen, die zijn geënt met ten minste een verbinding gekozen uit de groep bestaande uit  $\alpha,\beta$ -onverzadigde dicarbonsuren, bijvoorbeeld maleïne-, fumaar- en itaconzuur en anhydriden, zure esters, - imides en - imines daarvan. Ook  
5 kunnen op de aangegeven wijze gemodificeerde copolymeren van etheen en de genoemde dicarbonsuren als hechtlaag worden toegepast.

Indien de lagen onmiddellijk aan elkaar grenzen bestaat de polyolefinelaag bij voorkeur uit een mengsel van het polyolefine en een hiervoor als geschikt als hechtlaag genoemd gemodificeerd polyolefine om de hechting tussen de  
10 polyolefinelaag en het polyamide te bevorderen.

De polyamidelaag kan ook aan twee zijden grenzen aan een polyolefinelaag, bijvoorbeeld een LLDPE-laag, en omgekeerd. De gevormde folie bevat dan bijvoorbeeld een PA-LLDPE-PA of LLDPE-PA-LLDPE-sandwichstructuur.

Naast de genoemde lagen kunnen ook een of meer andere  
15 functionele lagen worden toegepast. In meerlaags folie veel toegepaste lagen zijn die welke bestaan uit bijvoorbeeld ethyleen-vinylalcohol en ionomeren.

De totale dikte van meerlaagsfolies die in de praktijk met folieblazen en ook met de werkwijze volgens de uitvinding worden vervaardigd is gelegen tussen 20 en 300  $\mu\text{m}$ . In de werkwijze volgens de uitvinding heeft de polyolefine -laag in de  
20 meerlaags folie een dikte van bij voorkeur ten minste 10  $\mu\text{m}$ . De bovengrens van de dikte wordt gegeven door de beoogde toepassing en de daarvoor benodigde eigenschappen en gaat in de praktijk tot ca. 100  $\mu\text{m}$ . De vertakte-polyamidelaag heeft een dikte van ten minste 2  $\mu\text{m}$  en bij voorkeur van ten minste 20% van de dikte van de polyolefine-laag, tot een maximum van 150 en bij voorkeur van 100  $\mu\text{m}$ . De eventueel  
25 aanwezige andere lagen hebben zodanige dikten dat zij hun beoogde functie tijdens het productieproces of in de te vormen meerlaags folie kunnen vervullen.

De toegepaste opblaasverhoudingen in de werkwijze volgens de uitvinding blijken hoger te kunnen worden gekozen dan bij toepassing van de conventionele niet-vertakte polyamide. Opblaasverhoudingen van meer dan 10% en  
30 zelfs 20%-40% hoger zijn mogelijk gebleken met de werkwijze volgens de uitvinding, die daarmee beduidend meer flexibiliteit bezit dan de bekende werkwijze. De uitvinding heeft tevens betrekking op een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een daarmee verbonden polyolefinelaag bevat, met het kenmerk, dat het polyamide een vertakt polyamide is.

De folie volgens de uitvinding bezit uitstekende barrière-eigenschappen en de door de polyolefinelaag ingebrachte eigenschappen bij een lagere dikte dan de bekende folie met niet-vertakte nylon.

In het bijzonder bezit de folie, wanneer LLDPE als polyolefine wordt toegepast, een hoge scheursterkte in verhouding tot de hoeveelheid polyetheen die in de folie aanwezig is en kan bij een in totaal geringe dikte de gewenste goede barrière- en scheursterkte eigenschappen bezitten. Bij toepassing van een polyolefinelaag die in hoofdzaak, dat is voor ten minste 95 gew.%, uit polypropreen bestaat, wordt een dunne folie met goede oppervlakte-eigenschappen zoals een hoge glans verkregen.

Elke polyolefinelaag kan zijn verbonden met de aangrenzende PA-laag doordat in de polyolefine een hechtverbeteraar, in het bijzonder een gemodificeerd polyolefine zoals in het voorafgaande voor dit doel beschreven, aanwezig is. Ook kan een aparte hechtlaag aanwezig zijn zoals hiervoor voor dit doel beschreven.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden en vergelijkende experimenten.

#### Vergelijkende experiment A en Voorbeeld I

Op een Bandera blaasfolielijn, uitgerust met 3 extruders elk met een ringvormige uitstroomopening van 100 mm diameter werd een folieballon geblazen bestaande uit twee buitenlagen van een PE-mengsel bestaande uit 60 gew.% LLDPE, 30 gew.% LDPE en 10 gew.% Yparex™ 0H040, een MZA gemodificeerd LLDPE, als hechtverbeteraar en een tussenlaag van een polyamide. Het LLDPE is een copolymeer van etheen en buteen met een Melt Flow Index (ASTM D-1238, 2,16 kg, 190°C) van 2,7 g/10 min, een smeltpunt van 125 °C en een dichtheid van 928 kg/m<sup>3</sup>. De cilindertemperatuur van de extruders bedroeg 250 °C en de koptemperatuur 260°C. De opblaasverhouding bedroeg 2,1.

De totale dikte van de geblazen folie bedroeg 25 µm, opgebouwd uit 2 PE buitenlagen van elk 10 µm en een polyamide tussenlaag van 5 µm. In Vergelijkend Experiment A werd als polyamide Akulon™ F126-C, een niet vertakt polyamide-6, toegepast en in Voorbeeld I een vertakt polyamide, volgens de werkwijze van WO00/35992 vervaardigd uit 97 gew. delen caprolactam, 0,62 gew.delen bis-hexamethyleen-triamine, 0,42 gew.delen adipinezuur en 0,71 gew.delen benzoëzuur met een relatieve viscositeit (gemeten aan een 1 massa% oplossing in 90%



mierenzuur bij 25°C) van 2,80.

De Elmendorf scheursterkte gemeten in de extrusierichting bedroeg 27 kN/m resp. 25 kN/m. De ballonstabiliteit was in Voorbeeld I beduidend beter dan in Vergelijkend Experiment A.

5

#### Vergelijkend Experiment B

De werkwijze van Vergelijkend Experiment A werd herhaald met dit verschil dat als PE-laag een laag bestaande uit 90 gew.% LLDPE en 10 gew.% Yparex 0H040 werd toegepast. Het bleek niet mogelijk het proces zo te regelen dat een

10

#### Voorbeelden II en III

De werkwijze van Voorbeeld I werd herhaald met dien verstande dat de PE-lagen bestonden uit 90 gew.% LLDPE en 10 gew.% Yparex 0H040 als

15

hechtverbeteraar. De opblaasverhouding in Voorbeeld I bedroeg 2,1 en in Voorbeeld II 2,5.  
De Elmendorf scheursterkte gemeten in de extrusierichting bedroeg 104 kN/m resp. 98 kN/m.

Uit het voorgaande blijkt dat bij toepassing van niet-vertakt nylon de aanwezigheid van een hoeveelheid LDPE onontbeerlijk is om een stabiele folieballon te verkrijgen. Verder blijkt dat bij toepassing van een vertakte nylon een blaasfolie kan worden vervaardigd met PE-lagen die zowel enkel LLDPE als ook een mengsel van LLDPE en een ander polyetheen bevatten, waarbij de folies waarin het PE in de PE-laag bestaat uit enkel LLDPE een beduidend hogere scheursterkte bezitten.

20

25

### CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het door folieblazen vervaardigen van een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een polyolefinelaag bevat, met het kenmerk, dat als polyamide een vertakt polyamide wordt toegepast.
2. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij de polyolefinelaag in hoofdzaak bestaat uit LLDPE.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarin het LLDPE ten hoogste 5% van een ander polyetheen bevat.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de polyolefinelaag in hoofdzaak bestaat uit polypropreen
5. Meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een daarmee onmiddellijk of door middel van een hechtlaag verbonden polyolefinelaag bevat, met het kenmerk, dat het polyamide een vertakt polyamide is.
6. Meerlaags folie volgens conclusie 5, waarin een of meer polyolefinelagen polyetheenlagen zijn, welke polyetheenlagen, anders dan eventueel aanwezige hechtlagen, slechts polyetheen bevatten, dat voor ten minste 95% uit lineair lage-dichtheidpolyetheen bestaat.
7. Meerlaags folie volgens conclusie 5, waarin de polyolefinelaag in hoofdzaak uit polypropreen bestaat.